

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 décembre 2003 (11.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/101910 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C04B 40/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01614

(22) Date de dépôt international : 28 mai 2003 (28.05.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/06653 30 mai 2002 (30.05.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CHRYSO S.A.S. [FR/FR]; 19, place de la Résistance,
F-92446 Issy les Moulineaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MOS-
QUET, Martin [FR/FR]; 6, allée du Clos de l'Ardoise,
F-45300 Dadonville (FR). MALBAULT, Olivier [FR/FR];
137, rue de la Ferté Alais, F-91820 Boutigny sur Essonne
(FR). DUBOIS-BRUGGER, Isabelle [FR/FR]; 6, rue du
Viaduc, F-77210 Avon (FR).

(74) Mandataire : GAUCHERAND, Michel; IXAS Conseil,
15, rue Emile-Zola, F-69002 Lyon (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: TREATMENT COMPOSITIONS FOR FRESH CONCRETE OR MORTAR SURFACES WHICH OFFER IMPROVED
ADHESION CAPACITY AND WATER RETENTION POWER

(54) Titre : COMPOSITIONS DE TRAITEMENT DE SURFACES DE MORTIERS OU BETONS FRAIS ASSURANT SIMUL-
TANEMENT RETENTION D'EAU ET CAPACITE D'ADHESION RENFORCEE

(57) Abstract: The invention relates to compositions that are intended to be applied to freshly-poured concrete and/or mortar sur-
faces before the surface begins to set so as to (i) prevent the evaporation of the water present in said mortars and/or concretes, which
is necessary for the setting and hardening thereof, and (ii) provide the treated surfaces with a strong adhesion capacity in relation
to the finishing materials used to cover same. The inventive compositions take the form of aqueous emulsions comprising at least
one paraffin (a) which is used alone or associated with at least one hydrocarbon compound (b) and/or at least one other hydrocarbon
compound (c) which is different from the carbon-containing compound (b), at least one latex (d) which is formed by a colloidal
aqueous emulsion of at least one polymer and at least one mineral or organic powder filler (e).

(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons frai-
chement coulés, avant le début de la prise, pour, simultanément, empêcher l'évaporation de l'eau présente dans lesdits mortiers et/ou
bétons, et nécessaire à leur prise, puis à leur durcissement, et pour créer sur lesdites surfaces traitées, une capacité d'adhésion forte
pour les matériaux de finition destinés à les recouvrir, ces compositions se présentant sous la forme d'émulsions aqueuses com-
prenant au moins une paraffine (a) seule ou associée à au moins un composé hydrocarboné (b) et/ou à au moins un autre composé
hydrocarboné (c) différent du composé carboné (b) et comprenant également au moins un latex (d) formé d'une émulsion aqueuse
colloïdale d'au moins un polymère, et au moins une charge pulvérulente minérale ou organique (e).

WO 03/101910 A1

COMPOSITIONS DE TRAITEMENT DE SURFACES DE MORTIERS OU
BETONS FRAIS ASSURANT SIMULTANEMENT RETENTION D'EAU ET
CAPACITE D'ADHESION RENFORCEE

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne des compositions aqueuses de
10 traitement de surfaces de mortiers et/ou bétons
fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés assurant
la rétention d'eau nécessaire à leur prise et leur
durcissement et octroyant aux dites surfaces traitées une
forte capacité d'adhésion pour les matériaux de finition
15 destinés à les recouvrir.

L'invention concerne plus particulièrement des
compositions de cure pour les surfaces de mortiers et/ou
bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés
20 pour empêcher l'évaporation d'une partie de l'eau
intervenant dans leur préparation, car nécessaire à leur
prise et leur durcissement et pour donner aux surfaces
ainsi traitées une forte capacité d'adhésion pour les
matériaux de finition destinés à les recouvrir,
25 compositions comprenant en émulsion aqueuse au moins une
paraffine seule ou associée à un autre composé
hydrocarboné à l'état solide et/ou liquide à température
ambiante, tel que par exemple des cires et/ou huiles
hydrocarbonées naturelles ou de synthèse, au moins un
30 latex et au moins une charge pulvérulente d'origine
minérale et/ou organique, ces divers composés agissant en
pleine synergie.

L'invention concerne également le procédé de préparation
35 et de mise en œuvre desdites compositions à la surface des
mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou
fraîchement démoulés.

L'invention concerne enfin l'utilisation desdites
40 compositions sous la forme d'une couche déposées sur la

-2-

surface de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, mis en œuvre pour assurer la rétention d'eau au sein de mortiers et/ou bétons au moment de leur prise et de leur durcissement et y
5 maintenir une quantité d'eau suffisante aux fins d'empêcher, ou d'au moins limiter, les phénomènes de retrait avec apparitions de fentes, et réserver, à ces mortiers et/ou bétons, les caractéristiques recherchées telles que, par exemple, un très faible retrait, une bonne
10 imperméabilité à l'eau, une excellente résistance au gel et autres et fournir ainsi, aux dites surfaces de mortier et/ou de bétons une forte capacité d'adhésion pour les matériaux de finition destinés à les recouvrir, tels que du plâtre, céramiques, peintures, enduits divers ou
15 autres, sans élimination préalable de ladite couche.

Etat de la technique

L'incorporation d'eau dans un milieu contenant un liant hydraulique parmi ses constituants, tel que mortiers et/ou
20 bétons, provoque des réactions irréversibles de formation de cristaux en aiguilles par hydratation des sels minéraux présents, initialement amorphes et anhydres, et conduit à la prise du liant hydraulique par l'enchevêtrement de ces
25 cristaux en aiguilles, en épaississant et en affermissant, puis durcissant le milieu les contenant.

Comme l'usage de liant hydraulique ou de milieux en contenant se fait à l'air libre, et comme, en plus, la
30 réaction de prise est exothermique, il est connu qu'une fraction de l'eau incorporée dans le liant ou dans le milieu en contenant s'évapore et qu'il y a, dès lors, un manque d'eau pour assurer la poursuite de la cristallisation lors de l'étape de durcissement au cours
35 de laquelle le liant hydraulique ou le milieu le contenant acquiert toutes les caractéristiques mécaniques recherchées telles que, par exemple, un faible taux de retrait, une imperméabilité à l'eau, une résistance aux basses températures, une résistance mécanique importante.

-3-

Depuis longtemps, un défaut parmi les plus connus est l'apparition de fissures liées au retrait du mortier ou du béton contenant un liant hydraulique, au cours du durcissement, ce retrait étant très fréquemment la
5 conséquence d'une perte d'eau par évaporation lorsque le milieu contenant le liant hydraulique, en particulier les mortiers et bétons, est soumis à l'action simultanée de l'exothermicité développée par la prise, de son exposition au soleil et de l'existence d'une ventilation naturelle
10 desséchante.

Divers moyens ont été utilisés pour suppléer ou empêcher une perte par évaporation d'une partie de l'eau incorporée dans les milieux contenant, parmi leurs constituants, un
15 liant hydraulique tel que, en particulier, les mortiers et bétons.

Selon un premier type de moyens, un traitement classique et ancien, pour empêcher l'évaporation d'eau, consiste à
20 maintenir au contact de la surface de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, une ambiance d'humidité la plus permanente possible pendant le temps de prise, par la création d'un film d'eau entretenu ou par la mise en œuvre d'un substrat textile à
25 caractère spongieux, imbibé d'eau, ou encore par l'utilisation d'un film polymère déroulé sur ladite surface pour empêcher l'évaporation, en créant une ambiance de serre entre la surface à protéger et l'atmosphère.

30 Mais, ce premier type de moyens est peu pratiqué aujourd'hui sur les chantiers de constructions ou de rénovation importante tant il nécessite une surveillance attentive et, dès lors, mobilise de la main d'œuvre le
35 rendant particulièrement onéreux.

Selon un autre type de moyens, un film continu adhérent et protecteur est créé sur la surface des mortiers et/ou des bétons en y déposant, par pulvérisation ou par brossage,

-4-

une paraffine seule ou associée à au moins une résine hydrocarbonée, en solution dans un solvant organique pour former une barrière entre ladite surface et l'atmosphère ambiante et empêcher ainsi que se produise le phénomène d'évaporation de l'eau présente dans la composition des mortiers et/ou bétons.

Toutefois, ce type de moyens manifeste plusieurs inconvénients qui peuvent rendre rédhibitoire son exploitation. Parmi les inconvénients les plus importants peuvent être cités, par exemple :

- l'emploi de solvants organiques qui constitue un danger pour l'environnement, surtout quand sont mis en œuvre des solvants à caractère cancérigène tel que le benzène, le toluène et d'autres solvants aromatiques ou encore des solvants halogénés tels que des hydrocarbures chlorés (trichloroéthylène ou perchloroéthylène),
- l'incompatibilité des solvants organiques avec l'eau qui oblige à attendre, pour la création du film protecteur sur la surface à protéger, que l'humidité de cette surface soit la plus faible possible, ledit film étant créé dès lors que la prise des mortiers et/ou bétons est déjà bien amorcée. En conséquence, la création du film est trop tardive et souvent inopérante car l'évaporation de l'eau, qui doit être empêchée, est également engagée, voire bien avancée ;

30

Enfin, selon un autre type de moyens, un film continu et protecteur est créé sur la surface des mortiers et/ou des bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés en y déposant, par pulvérisation ou par brossage, une émulsion dans l'eau d'une paraffine seule ou associée à au moins un autre composé tel que une résine hydrocarbonée, une huile hydrocarbonée et/ou une charge pigmentaire et/ou des alcools gras et/ou des acides gras, pour former, d'une manière précoce au début de la prise, une barrière entre

-5-

ladite surface et l'atmosphère ambiante et empêcher ainsi que se produise le phénomène d'évaporation de l'eau intervenant dans la composition des mortiers et/ou bétons. Cette émulsion a en commun avec les mortiers et bétons la
5 présence de l'eau qui rend compatible et particulièrement intéressant ce type de traitement anti-évaporation.

Mais, les deux derniers types de moyens utilisés pour traiter les surfaces de mortiers et/ou de bétons
10 fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, afin d'assurer la rétention d'eau nécessaire à leur prise et à leur durcissement, génèrent de nouveaux inconvénients qui constituent des défauts majeurs quand il s'agit de recouvrir les surfaces ainsi traitées par des matériaux de
15 finition, tels que par exemple les revêtements de plâtre, peintures, enduits de façade, des céramiques ou autres ...

Il apparaît en effet que :

- 20 - la dégradation mal contrôlée, incomplète et irrégulière du film créé pour former barrière à l'évaporation, dégradation provoquée par l'action du rayonnement ultraviolet, laisse des résidus importants dudit film de protection adhérant à la surface traitée ;
- 25 - des résidus du film dégradé adhérant à la surface traitée diminuent les capacités d'adhésion à ladite surface, des matériaux de finition tels que les revêtements de plâtre, peintures, colles pour
30 céramiques et autres, au moment où commencent les travaux de finition ;
- pour obtenir une adhésion suffisante des matériaux de finition à ladite surface ainsi traitée, il se révèle
35 absolument nécessaire de broser, gratter ou poncer ladite surface avant de commencer les travaux de finition pour en éliminer les résidus de film de protection encore adhérent.

Relevant du dernier type de moyens, de nombreux documents décrivent des compositions en émulsion dans l'eau destinées au traitement de surfaces de mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, dont la fonction est d'empêcher l'évaporation de l'eau intervenant dans la formation desdits mortiers et bétons.

Le brevet US 2,928,752 décrit des émulsions aqueuses destinées à la protection des surfaces de mortiers et/ou bétons pendant la période de prise, puis au début de la période de durcissement, pour éviter l'évaporation d'eau, ces émulsions comprenant une paraffine, un produit de réaction fait d'oxyde d'éthylène et d'alcool oléique insaturé, un sel aminé d'acide carboxylique à longue chaîne en C₁₂ à C₁₈, un alcool gras à longue chaîne en C₁₂ à C₂₀ et, éventuellement, une faible quantité (0 à 10% en poids) d'une huile minérale intimement mélangée, quand elle est présente, à la paraffine fondue pour rendre cette paraffine plus malléable.

Ces compositions, dont l'inconvénient essentiel est d'être rendues complexes par le nombre de composants qui les forment, sont censées être rendues plus adhésives aux surfaces de mortiers et/ou de bétons à protéger de l'évaporation de l'eau grâce à la présence de la fonction amine ayant une affinité envers des composants des mortiers et/ou bétons.

Toutefois, ces compositions de revêtement protecteur des surfaces de mortiers et/ou de bétons pour empêcher l'évaporation de l'eau, comportent des inconvénients qui, outre la complexité de leurs formulations, sont, par exemple :

- la présence de fonctions alcool ou acide dans lesdites compositions, présence qui peut provoquer la création d'un retard de prise en surface du mortier et/ou du béton traité et/ou éventuellement créer une désactivation plus ou moins prononcée du mortier et/ou

-7-

du béton selon les quantités de fonctions alcools ou acides présents ;

- 5 - une rétention d'eau souvent insuffisante dans les mortiers et/ou bétons traités en surface, entraînant des phénomènes de fissuration ;
- des manques d'adhérence des matériaux de finition appliqués sur les surfaces traitées au moyen desdites
10 compositions.

Le brevet US 3,189,469 décrit des émulsions aqueuses à capacité réfléchissante quand elles sont appliquées sur
15 les surfaces de mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, destinées à protéger de l'évaporation de l'eau pendant la période de prise et le début du durcissement, qui se composent, en combinaison, d'une cire hydrocarbonée, qui est essentiellement de la
20 paraffine, à raison de 15 à 50% en poids, d'un produit de réaction entre des acides gras saturés et insaturés en C_{12} à C_{22} et d'un agent alcalin tel qu'un hydroxyde alcalin ou une amine à raison de 1 à 10% en poids dudit produit, d'un pigment minéral à haut pouvoir réfléchissant, tel que du
25 TiO_2 , du $CaCO_3$, du ZnO ou du $MgCO_3$, à raison de 1 à 10% en poids et un agent dispersant non ionique et anionique à raison de 1 à 3% en poids.

Ces compositions sont censées être rendues plus adhérentes
30 aux surfaces de mortiers et/ou bétons à protéger de l'évaporation de l'eau, grâce à la présence de la fonction amine ou du composé alcalin neutralisant la fonction acide des acides gras saturés et insaturés, cette fonction amine et ce composé alcalin ayant l'avantage d'avoir une
35 affinité à l'égard des composants des mortiers et/ou bétons.

Malgré cet avantage, ces compositions de revêtement protecteur des surfaces de mortiers et/ou bétons pour

empêcher l'évaporation de l'eau au cours de leur prise et de leur durcissement comportent des inconvénients qui sont, par exemple :

- 5 - la complexité de leur formulation ;
- 10 - la présence de fonctions acides apportées par les acides gras qui peut provoquer l'apparition d'un retard de prise en surface des mortiers et/ou bétons traités et/ou éventuellement qui peut créer une désactivation plus ou moins prononcée du mortier et/ou du béton selon les quantités de fonctions acides présentes ;
- 15 - la présence d'un pigment tel que le TiO_2 pour procurer aux dites compositions une capacité de haute réflectance susceptible d'être une aide pour diminuer l'évaporation de l'eau en surface des mortiers et/ou
- 20 bétons au cours de la prise et du durcissement ;
- une rétention d'eau à considérer comme insuffisante ;
- 25 - les manques d'adhérence des matériaux de finition appliqués sur les surfaces traitées, conséquence de la présence dans lesdites compositions de fonctions acides.

Le brevet US 4,239,540 décrit une émulsion aqueuse pour la protection des surfaces de mortiers et/ou bétons

30 fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, pour empêcher l'évaporation d'eau pendant la période de prise, puis de durcissement, qui se compose d'une paraffine (18,2% en poids), d'un mélange d'huiles formé d'une huile de coco (4,2% en poids), d'une huile de soja (3,3% en

35 poids), d'une huile de lin (4,2% en poids), d'acides stéariques (3,4% en poids), d'acide hénacosanique (1,6% en poids), de l'eau (62,5% en poids) et d'un ester d'éthyle et d'acide cyanurique (2,6% en poids) comme agent émulsifiant.

Cette émulsion aqueuse de composition très particulière, qui pourrait sembler intéressante pour le traitement de prévention contre l'évaporation de l'eau des surfaces de mortiers et/ou bétons au moment de la prise et du durcissement, paraît non exploitable tant les résultats énoncés montrent sa très faible capacité à être un rétenteur d'eau (0,027 à 0,038 g d'eau/cm²). En outre, cette émulsion aqueuse contient des acides organiques dont la fonction acide peut provoquer :

10

- une désactivation plus ou moins prononcée du mortier et/ou béton sur lesquelles ladite émulsion est déposée, en provoquant des pertes d'adhérence pour les matériaux de finition appliqués sur les surfaces traitées ;
- l'apparition d'un retard de prise en surface desdits mortiers et/ou bétons traités ;
- les manques d'adhérence des matériaux de finition appliqués sur les surfaces traitées.

20

Le brevet US 4,495,319 divulgue une méthode de préparation d'une émulsion destinée au traitement de cure de surfaces de mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés pour empêcher l'évaporation de l'eau présente à la surface desdits mortiers et/ou bétons au cours de la période de prise et de la période de durcissement. Cette émulsion est formée à partir de résine hydrocarbonée, de paraffine, d'agents émulsifiants obtenus à partir d'acides gras et de morpholine. La présence de pigments tels que du TiO₂ et/ou de charge minérale telle que du CaCO₃, utilisé comme pigment, est également divulguée.

30

35

Toutefois, cette émulsion présente le désavantage d'être composée de matières solides à la température ambiante, c'est-à-dire de paraffine et de résine hydrocarbonées à l'état solide, rendant difficile la préparation de

-10-

l'émulsion et conduisant à une émulsion qui peut être instable et à une exploitation comme film de protection contre l'évaporation de l'eau de surface des mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement
5 démoulés assez décevante : la capacité de cette émulsion à empêcher une perte d'eau par évaporation apparaît insuffisante quand bien même cette émulsion contiendrait un pigment pour en augmenter la réflectance et, dès lors, pour essayer d'augmenter son efficacité. De plus, un autre
10 inconvénient se manifeste par l'apparition d'un manque d'adhérence des matériaux de finition appliqués sur les surfaces traitées.

La demande de brevet FR 2691962 A décrit des émulsions
15 aqueuses de paraffine et de résines hydrocarbonées naturelles ou synthétiques, en particulier des résines de pin qui sont destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, pour limiter l'évaporation de l'eau
20 pendant la période de prise et le début du durcissement. Ces émulsions sont composées de matières solides à la température ambiante. Toutefois, l'utilisation de ces émulsions comme film de protection contre l'évaporation de l'eau de surface des mortiers et/ou bétons fraîchement mis
25 en place ou fraîchement démoulés, apparaît non satisfaisante au regard des résultats énoncés (52,8% après deux heures, très inférieurs aux 85% de la paraffine seule) et est à l'origine de manque d'adhérence pour les matériaux de finition appliqués ultérieurement sur les
30 surfaces traitées.

Un autre document DE 197 35 431 C décrit un produit de traitement aqueux pour béton humide caractérisé par un mélange se composant de 10,0 à 30,0 % en poids de
35 dispersion copolymère d'acrylate de butyle aqueux exempt de plastifiant ou de dispersion copolymère de méthacrylate aqueux (a), de 1,0 à 10,0 % en poids de solution de silicates de soude et de potasse, de 0,1 à 2,0 % en poids d'agent antimousse, de 0,2 à 4,0 % en poids d'agent

thixotrope, de 0,1 à 10,0 % en poids de cire polyéthylène micronisée et de 88,6 à 44,0 % en poids d'eau, pour réaliser un revêtement étanche à l'eau et à la vapeur sur la surface de béton frais et sur la surface de béton vert
5 des éléments de construction bétonnés.

Ce produit de traitement aqueux pour béton humide forme un revêtement étanche à l'eau, qui adhère aux surfaces de bétons frais à protéger de l'évaporation de l'eau et les
10 protège du dessèchement et des dégradations occasionnées par les pluies diluviennes.

Toutefois, ce produit de traitement aqueux formant un revêtement protecteur des surfaces de bétons frais pour
15 empêcher l'évaporation de l'eau au cours de leur prise et de leur durcissement ne présente aucune difficulté d'enlèvement ou de nettoyage une fois le béton recouvert entièrement durci, de manière à dégager de nouveau la surface de béton brute.

20 Cette facilité d'enlèvement du revêtement protecteur, une fois le béton durci, indique une résistance mécanique faible dudit revêtement lors d'une adhésion des matériaux de finition sur les surfaces traitées.

25 Par conséquent, il apparaît nécessaire d'enlever ou de supprimer ce revêtement protecteur, créé pour former barrière à l'évaporation, avant de commencer les travaux de finition sur la surface de béton brute pour obtenir une
30 adhésion importante entre des matériaux de finition destinés à le recouvrir et le béton durci.

Objets de l'invention

35 Comme l'état de la technique le révèle, les émulsions aqueuses proposées et destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés pour limiter l'évaporation

de l'eau dès le début de prise présentent de nombreux inconvénients.

C'est pourquoi les objets assignés à l'invention sont
5 nombreux et multiples, à la hauteur des inconvénients précités pour y apporter au moins une amélioration.

Les divers objets assignés à l'invention sont la création de compositions organiques qui sont des émulsions aqueuses
10 dotées des caractéristiques essentielles nécessaires et recherchées pour qu'elles soient appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés et, qu'une fois appliquées, elles limitent et, préférentiellement, empêchent l'évaporation
15 de l'eau, absolument nécessaire à leur prise et à leur durcissement.

Parmi les caractéristiques essentielles assignées aux émulsions aqueuses selon l'invention, certaines d'entre
20 elles sont précisées à titre illustratif. Ainsi, les émulsions aqueuses selon l'invention :

- doivent être formées de la paraffine habituellement présente et d'autres composés hydrocarbonés
25 émulsionnables en milieu aqueux ;
- ne doivent pas comporter de composés susceptibles de désactiver les surfaces des mortiers et/ou les bétons les recevant, qui affaibliraient leur capacité
30 d'adhésion pour les matériaux de finition recouvrant ultérieurement ces surfaces ;
- doivent être exemptes de composés susceptibles de retarder, en surface, la prise des mortiers et/ou les
35 bétons qui en sont recouverts ;
- doivent être faciles à préparer et stables après leur préparation ;
- 40 - doivent être d'une application facile sur les surfaces à traiter, préférentiellement par pulvérisation ;

- 5 - doivent être appliquées très rapidement sur les surfaces de mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés pour assurer efficacement une rétention de l'eau de composition ;
- 10 - doivent pouvoir apporter, aux dites surfaces traitées, une protection contre l'évaporation de l'eau supérieure à celle de la paraffine seule, par formation d'un film barrière à ladite évaporation ;
- 15 - ne doivent pas contenir de composés particulièrement néfastes pour l'environnement ;
- 20 - doivent être exemptes de composés cancérigènes tels que, en particulier, le benzène, le toluène, le xylène ;
- 25 - doivent également former à la surface des mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, non seulement un film barrière à l'évaporation, mais aussi un film fortement adhérent à la surface traitée, après prise et durcissement desdits mortiers et/ou bétons ;
- 30 - doivent permettre, qu'il y ait ou non dégradation même partielle du film barrière, une adhérence très améliorée pour les matériaux de finition appliqués sur les surfaces recouvertes au film, sans qu'il y ait nécessité de l'éliminer desdites surfaces avant que ces surfaces soient recouvertes des matériaux de finition.

Sommaire de l'invention

35

Selon l'invention, les émulsions aqueuses destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés pour empêcher l'évaporation de l'eau dès le début de prise et
40 créer sur lesdites surfaces une capacité d'adhésion forte

pour les matériaux de finition à y déposer, éliminent au moins partiellement les inconvénients manifestés dans l'état de la technique et apportent, en outre, de substantielles améliorations inexistantes dans les moyens
5 décrits jusqu'à ce jour pour rendre les émulsions particulièrement efficaces dans le rôle qui leur est assigné.

Selon l'invention, les compositions destinées à être
10 appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés pour, à la fois, empêcher l'évaporation de l'eau présente dans lesdits mortiers et/ou bétons, et nécessaire à leur prise, puis à leur durcissement et créer sur lesdites surfaces
15 traitées, une capacité d'adhésion forte pour les matériaux de finition destinés à les recouvrir, se présentent sous la forme d'émulsions aqueuses comprenant au moins une paraffine (a) seule ou associée à au moins un autre composé hydrocarboné (b) et/ou composé hydrocarboné (c)
20 tel qu'une cire ou une huile hydrocarbonée, solide ou liquide, à température ambiante, comprennent également au moins un latex formé d'une émulsion aqueuse colloïdale d'au moins un polymère et au moins une charge pulvérulente d'origine minérale et/ou organique.

25 Par composé hydrocarboné, il faut entendre tout composé organique essentiellement composé de carbone et d'hydrogène et pouvant également contenir l'un au moins des éléments de l'oxygène, de l'azote, du soufre et du
30 phosphore.

Selon l'invention également, les compositions destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés,
35 pour, à la fois, empêcher l'évaporation de l'eau présente dans lesdits mortiers et/ou bétons et nécessaire à leur prise, puis à leur durcissement et créer sur lesdites surfaces traitées une capacité d'adhésion forte pour les matériaux de finition destinés à les recouvrir, se

présentent sous la forme d'émulsions aqueuses comprenant, selon une combinaison nouvelle de moyens, au moins une paraffine (a) seule ou associée à au moins un composé hydrocarboné (b) et/ou à au moins un autre composé hydrocarboné (c) différent du composé hydrocarboné (b), au moins un latex (d) formé d'une émulsion aqueuse colloïdale d'au moins un polymère, et au moins une charge pulvérulente d'origine minérale et/ou organique(e).

10

Plus particulièrement et selon l'invention, les compositions destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, avant le début de prise, dans le but de les rendre à la fois synergique, pour empêcher l'évaporation de l'eau nécessaire à leur prise et à leur durcissement et créer sur lesdites surfaces une capacité d'adhésion forte des matériaux de finition, se présentent sous la forme d'émulsion aqueuse, comprenant au moins une paraffine seule ou associée à au moins un autre composé hydrocarboné, et se caractérisent en ce que elles se composent :

a) d'au moins une paraffine d'origine pétrolière ou de synthèse renfermant, en mélange, des hydrocarbures saturés et insaturés aliphatiques de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} pour lesquels n est au moins égal à 30 et dont le point de fusion est compris entre 40°C et 75°C ;

30

b) et/ou d'au moins une huile hydrocarbonée linéaire et/ou cyclique, d'origine aliphatique et/ou naphténique, qui sont des chaînes hydrocarbonées, seules ou en mélange, de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} pour lesquelles n est inférieur à 30, dans un état liquide à température ambiante ;

35

c) et/ou d'au moins un composé hydrocarboné différent de (b) qui peut être une huile formée d'au moins un

-16-

ester résultant de la réaction de condensation d'un acide gras saturé et/ou insaturé avec un alcool ayant de une à cinq fonctions hydriques.

5 d) d'au moins un latex formé d'une émulsion aqueuse colloïdale d'au moins un polymère.

e) d'au moins une charge pulvérulente d'origine minérale et/ou organique.

10

Description détaillée de l'invention

Les compositions selon l'invention, destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons
15 fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés avant le début de prise pour empêcher l'évaporation de l'eau nécessaire à leur prise, sont :

20 - des émulsions aqueuses de paraffine, de composés hydrocarbonés, en particulier des huiles, de latex et de charges minérales ;

25 - synergiques à l'égard de la rétention d'eau et à l'égard de l'augmentation de la capacité d'adhésion à travers leurs composants et les quantités relatives engagées de ces divers composants.

- stables au stockage, même de longue durée.

30 Selon l'invention, les compositions destinées à la fois, par leur présence sur des surfaces de mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, à empêcher l'évaporation de l'eau et à octroyer aux dites surfaces traitées une capacité d'adhésion renforcée pour
35 les matériaux de finition destinés à les recouvrir sont des émulsions aqueuses à base de paraffine. Or, une émulsion est, par définition, une dispersion d'un composé liquide ou rendu liquide dans un autre composé liquide. Dans le cas de l'invention, le composé paraffinique, dit
40 composant (a), qui, à une température ambiante, est un

composé solide non miscible à l'eau, est rendu liquide par une légère élévation de température et à la fois dispersé dans l'eau portée à une température appropriée pour la formation d'une émulsion sous forte agitation. Toutefois, le composé paraffinique peut se présenter déjà sous la forme d'une émulsion aqueuse commercialisée et être utilisé dans cet état pour la préparation des compositions selon l'invention.

- 10 La paraffine peut être mise en œuvre dans le cadre de l'invention seule ou associée à au moins un autre composé hydrocarboné pour la réalisation de l'émulsion précitée.

Ladite paraffine est choisie dans le groupe constitué par des alcanes et/ou alcènes, pris seuls ou en mélange, qui sont des hydrocarbures saturés et/ou insaturés, d'origine pétrolière ou de synthèse, de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} pour lesquelles n est au moins égal à 30 et est préférentiellement compris entre $30 \leq n \leq 120$ et dont le point de fusion est compris entre 40°C et 75°C et préférentiellement compris entre 50°C et 70°C .

D'après la valeur de " n " et les quantités relatives d'alcanes et alcènes formant la paraffine mise en œuvre, la densité de ladite paraffine est comprise entre 0,85 et 0,95 et préférentiellement comprise entre 0,88 et 0,92.

Pour éviter que l'émulsion réalisée par la dispersion de la paraffine fondue dans de l'eau donne un effet de coalescence, c'est-à-dire que la paraffine et l'eau se séparent en deux couches, un agent émulsifiant facilitant la stabilité de l'émulsion peut être introduit dans ladite émulsion, cet agent étant capillairement actif et se plaçant, par suite d'un phénomène d'adsorption, à la surface de séparation des micro-gouttelettes de paraffine et d'eau en les enveloppant d'un film interfacial.

Un tel agent émulsifiant peut être de nature anionique et/ou non-ionique. Il peut être choisi parmi les produits

émulsifiants bien connus tels que les acides gras, en C_8 à C_{22} neutralisés par une amine, en particulier la triéthanolamine, des composés sulfonés, phosphonés ; des alcools gras, des esters de sorbitan, des copolymères oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, ou autres. De tels agents émulsifiants sont, par exemple, commercialisés par SEPPIC sous le nom de Simulsol, Montane, Montanox et par LAMBERT-RIVIERE sous le nom de Syntopon.

10

Des émulsions de paraffine dans l'eau, dont la paraffine répond aux caractéristiques précitées, sont commercialisées, par exemple, par Exxon-Mobil Oil sous les noms de marques Mobilcer 115, Mobilcer 730, Mobilcer C, Prowax 397, Mobilwax 2370 ou encore par Suddentsche Emusions Chemie sous les noms de marques Wukonil KN 50, Wukonil LP 50, Wukonil LP 38 ou par Michelman sous le nom de marque ME91240E.

20 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir, outre la paraffine, au moins un autre composé hydrocarboné à l'état solide ou liquide à la température ambiante, qui peut être choisi dans le groupe constitué par les cires et/ou huiles hydrocarbonées naturelles ou synthétiques, telles que les huiles d'huile de pin, de colophane, des huiles dites végétales telles que, l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile de palme, les huiles dites minérales telles que des huiles paraffiniques ou naphténiques.

30

Préférentiellement, les compositions selon l'invention peuvent contenir, au titre d'un autre composé hydrocarboné, au moins une huile hydrocarbonée, dite composant (b), d'origine pétrolière de type aliphatique et/ou naphténique et, dans ce dernier cas, issues de la série des cyclo-pentanes et des cyclohexanes, qui sont des hydrocarbures, présentes seules ou en mélanges, saturées et/ou insaturées, de formules générales C_nH_{2n+2} et/ou C_nH_{2n} pour lesquelles n est inférieur à 30 et est

35

-19-

préférentiellement compris entre 10 et 25, ces huiles hydrocarbonées étant dans un état liquide à la température ambiante.

- 5 Toutes ces huiles ont, sous des conditions normales de température et de pression, une viscosité cinématique comprise entre 5 et 500 mm²/s et une densité comprise entre 0,83 et 0,97.
- 10 Comme huile hydrocarbonée d'origine aliphatique et/ou naphténique, il est possible d'indiquer, à titre d'exemple, l'huile de type Neutral, commercialisée par Exxon-Mobil, qui a une viscosité cinématique égale à 20 mm²/s, ou les huiles HMVIP 30, HVI 65 commercialisées par
- 15 Shell, 60 Neutral, 80 Neutral, 150 Neutral commercialisées par Exxon-Mobil.

- Les compositions selon l'invention peuvent contenir également, associées à ou en remplacement du composé
- 20 hydrocarboné (b), au moins un autre composé hydrocarboné différent de (b) qui peut être une huile liquide à la température ambiante, qui peut être formée d'un ester résultant de la réaction de condensation d'un acide gras saturé et/ou insaturé avec un alcool mono, di ou
- 25 trihydrique, constituant le composant (c).

- Les acides gras entrant dans la formation de l'ester selon l'invention sont des composés hydrocarbonés, saturés et/ou insaturés, ramifiés ou non, provenant par exemple de
- 30 l'hydrolyse d'huiles et de corps gras, portant préférentiellement une seule fonction acide carboxylique. Ils sont généralement choisis, par exemple, dans le groupe constitué par les acides gras en C₈ à C₂₄, tels que, par exemple, l'acide caprylique, caprique, laurique,
- 35 myristique, palmitique, stéarique, arachidique, béhénique, lignocérique, palmitoléique, oléique, gadaléique, érucique, linoléique, linolénique, isolinolénique.

Les alcools entrant dans la formation de l'ester selon l'invention sont des composés hydrocarbonés comportant de une à cinq fonctions alcool en C₂ à C₂₀. Ces alcools peuvent être choisis dans le groupe constitué par les

5 alcanols et/ou les alcénols tels que, par exemple, l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol, l'alcool stéarique, l'alcool oléique quand il s'agit d'utiliser un alcool monohydrique, dans le groupe constitué, par exemple, par les propane diol, butane diol, pentane diol,

10 hexane diol, heptane diol, octane diol, nonane diol, décane diol, undécane diol et dodécane diol et autres dihydroxyalcanes ou alcènes, quand il s'agit d'utiliser un alcool dihydrique, et/ou dans le groupe constitué par le glycérol, les butane triol, pentane triol, hexane triol,

15 heptane triol, octane triol, nonane triol, décane triol, undécane triol, dodécane triol et autres trihydroxyalcanes ou alcènes quand il s'agit d'utiliser un alcool trihydrique, ou encore le propane-1tri-2di-ol quand il s'agit d'utiliser un alcool à cinq fonctions hydriques.

20

Les compositions selon l'invention contiennent aussi, associés au composant (a) qu'est la paraffine et, éventuellement associés aux autres composés hydrocarbonés tels que les composants (b) et/ou (c), un autre composant

25 (d) formé d'au moins un latex qui est constitué d'une émulsion aqueuse colloïdale d'au moins un polymère et/ou copolymère choisi dans le groupe constitué par les homopolymères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, et des esters de ces acides dont le groupement esters est en

30 C₁ à C₁₂, tels que méthyle, éthyle, propylée, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthyle-hexyle, 2-éthyle-butyle, 2-heptyle-hexyle, par les copolymères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique et/ou des esters de ces acides dont le groupement esters est en C₁ à C₁₂,

35 les copolymères de vinyle et d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique, les copolymères de vinyle et d'esters en C₁ à C₁₂, les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique et d'esters acryliques ou méthacryliques, des copolymères

-21-

de styrène-acrylique ou méthacrylique, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères acryliques/uréthane, les copolymères
5 styrène/butadiène.

Ces divers latex contiennent de 10% à 80% en poids du polymère et/copolymère mis en œuvre dans le cadre de l'invention.

10

Les compositions selon l'invention contiennent également en association avec le composant (a) qu'est la paraffine et le composant (d) qu'est le latex, et éventuellement associés à au moins un autre composé hydrocarboné, tels
15 que les composants (b) et/ou (c), au moins une charge pulvérulente d'origine minérale ou organique, dont la granulométrie médiane est comprise entre 1 μm et 100 μm et dont la répartition est comprise entre 0 μm et 300 μm .

20

La charge minérale pulvérulente est préférentiellement choisie dans le groupe constitué par le carbonate de calcium, des argiles et le kaolin, l'alumine, la micro silice, la fumée de silice, le sulfate de baryum, utilisés seuls ou en mélange.

25

Cette charge minérale pulvérulente a une surface spécifique BET d'au moins 1 m^2/g et préférentiellement comprise entre 20 m^2/g et 700 m^2/g , étant précisé que la surface spécifique BET de cette charge minérale
30 pulvérulente est d'autant plus efficace que ladite surface spécifique est élevée.

La charge organique pulvérulente est préférentiellement choisie dans le groupe constitué, par exemple, par les
35 poudres de polymères, copolymères, élastomères, thermoplastiques ou thermodurs, mis en œuvre seuls ou en mélange. Les charges pulvérulentes minérales et organiques peuvent être mises en œuvre seules ou en mélange.

Les compositions selon l'invention, réalisées au moyen des composants (a), (b) et/ou (c), (d) et (e) que sont :

- 5 - les paraffines d'origine pétrolière ou de synthèse renfermant en mélange des hydrocarbures saturés de formule générale C_nH_{2n+2} et/ou insaturés de formule générale C_nH_{2n} avec $n \geq 30$;
- 10 - d'au moins un autre composé hydrocarboné qui peut être une huile hydrocarbonée linéaire et/ou cyclique, d'origine aliphatique et/ou naphténique, qui sont des chaînes hydrocarbonées, seules ou en mélange, de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} pour lesquelles n est inférieur à 30 ;
- 15 - éventuellement au moins un autre composé hydrocarboné choisi dans le groupe des cires et/ou des huiles hydrocarbonées ;
- 20 - au moins un latex formé d'une émulsion aqueuse colloïdale d'au moins un polymère et/ou copolymère ;
- et au moins une charge pulvérulente d'origine minérale ou organique.

25 sont des compositions synergiques destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, pour empêcher l'évaporation de l'eau nécessaire à leur prise et

30 à leur durcissement, dont le caractère synergique s'affirme à travers leur capacité à la fois à empêcher l'évaporation d'eau et à procurer aux surfaces traitées une adhésion très améliorée pour les matériaux de

35 Ce caractère synergique est atteint dès lors que les divers composants de ces compositions en émulsions aqueuses sont présents, en pourcentage de matières actives (ou matières sèches) à raison de :

-23-

- composant (a) ou paraffine : de 2% à 90% en poids, préférentiellement de 5% à 60% en poids, très préférentiellement de 5% à 40% en poids ;
- 5 - composant (b) ou composé hydrocarboné : de 0% à 90% en poids, préférentiellement de 8% à 40% en poids, très préférentiellement de 9% à 30% en poids ;
- 10 - composant (c) ou composé hydrocarboné autre que le composé (b) : de 0% à 90% en poids, préférentiellement de 10% à 50% en poids, très préférentiellement de 15% à 40% en poids ;
- 15 - composant (d) ou latex formé d'au moins un polymère et/ou copolymère en émulsion dans l'eau de 10% à 45% en poids et préférentiellement de 15% à 35% en poids ;
- 20 - composant (e) ou charge pulvérulente minérale et/ou organique : de 0,01% en poids à 10% en poids et préférentiellement de 0,02% en poids à 5% en poids ;
- eau : Q.S.P. à 100% en poids.

25 Préférentiellement, quand les composants (b) et/ou (c) sont choisis parmi les composés hydrocarbonés liquides à la température ambiante :

- 30 - le composant (b) est choisi parmi les huiles hydrocarbonées linéaires et/ou cycliques, d'origine aliphatique et/ou naphénique, qui sont des chaînes hydrocarbonées, seules ou en mélange, de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} pour lesquelles n est inférieur à 30 ;
- 35 - le composant (c) est choisi parmi les huiles formées d'au moins un ester résultant de la réaction de condensation d'un acide gras saturé et/ou insaturé avec un alcool mono, di ou trihydrique.

Les compositions selon l'invention, réalisées au moyen des composants (a), (b) et/ou (c), (d) et (e) sont en état de synergie quand les compositions sont appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, dès lors que, d'une manière
5 simultanée, elles empêchent l'évaporation de l'eau, nécessaire à leur prise et à leur durcissement, infiniment mieux que les émulsions de paraffines seules ou d'huiles seules et procurent aux dites surfaces ainsi traitées une
10 capacité d'adhésion très améliorée des matériaux de finition qui doivent les recouvrir.

Ce caractère synergique est atteint dès lors que les divers composants de ces compositions ou émulsions aqueuses sont présents, en pourcentage de matières actives
15 (ou matières sèches) à raison de :

- composant (a) ou paraffine : de 2% à 90% en poids, préférentiellement de 5% à 60% en poids, très
20 préférentiellement de 5% à 40% en poids ;
- composant (b) ou huile hydrocarbonée : de 5% à 90% en poids, préférentiellement de 8% à 40% en poids, très
25 préférentiellement de 9% à 30% en poids ;
- composant (c) ou huile formée d'au moins un ester : de 5% à 90% en poids, préférentiellement de 10% à 50% en poids, très préférentiellement de 15% à 40% en poids ;
- 30 - composant (d) ou latex formé d'au moins un polymère et/ou copolymère en émulsion dans l'eau de 10% à 45% en poids et préférentiellement de 15% à 35% en poids ;
- composant (e) ou charge pulvérulente minérale et/ou
35 organique : de 0,01% en poids à 10% en poids et préférentiellement de 0,02% en poids à 5% en poids ;
- eau : QSP à 100% en poids.

-25-

De plus, le rapport pondéral en matière active sèche du cumul des composants (b) et/ou (c) et de la paraffine présentes dans les émulsions aqueuses des compositions selon l'invention doit être au moins égal à 0,25, peut
5 être préférentiellement au moins égal à 0,63 et peut varier très préférentiellement entre 0,64 et 9.

Les compositions selon l'invention, sous forme d'émulsions aqueuses, ont une teneur en matière sèche qui peut varier,
10 en général, de 10% à 60% en poids, mais de préférence de 30% à 50% en poids.

Lesdites compositions sous forme d'émulsions aqueuses sont utilisées par pulvérisation sur les surfaces à protéger,
15 la charge utile déposée par unité de surface étant comprise entre 50 g/m² et 150 g/m² pour atteindre une rétention d'eau au moins égale à 90% en poids de la quantité d'eau perdue par le témoin non traité.

20 Les compositions selon l'invention, qui sont des émulsions aqueuses, sont stables au stockage, même prolongé.

De plus, quand ces compositions selon l'invention sont mises en œuvre, elles se révèlent avoir une très grande
25 efficacité car, par opposition aux compositions de l'état de la technique, elles nécessitent une quantité de matière sèche active déposée par m² à protéger infiniment plus faible, les rendant ainsi à la fois très efficaces et très économiques.

30 L'invention concerne également un procédé de préparation des compositions de protection contre l'évaporation d'eau de surfaces de mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, qui comporte les étapes
35 successives d'introduction des divers composants dans une zone de préparation très fortement soumise à agitation, dont le contenu peut être chauffé et/ou refroidi, ces étapes étant :

-26-

- i) l'introduction, selon la quantité calculée, de l'eau, nécessaire à la création de l'émulsion, puis éventuellement celle d'un agent émulsifiant dans ladite zone, ce premier mélange étant soumis à forte agitation pendant le temps nécessaire à l'obtention d'un milieu homogène ;
- ii) l'introduction, selon les quantités calculées, du mélange des composants (b) et/ou (c), formant un deuxième mélange, qui est soumis à la même forte agitation pendant le temps nécessaire à l'obtention de la première émulsion ;
- iii) l'introduction, selon la quantité calculée et sous agitation douce, de la paraffine dans le mélange résultant de ii) :
- préalablement chauffée à une température suffisante pour provoquer la fusion et le passage à l'état d'émulsion de la paraffine quand ladite paraffine est introduite sous la forme d'une poudre très fine ; ou
 - à une température ambiante quand la paraffine est introduite sous la forme d'une émulsion aqueuse ;
- et maintien de l'agitation douce pendant le temps prolongé nécessaire à la formation de l'émulsion, avec un éventuel refroidissement de l'émulsion ;
- iv) l'introduction, selon la quantité calculée et sous agitation douce, dans le mélange résultant de iii), du composant (d) qui est le latex, soumis à une agitation douce pendant le temps nécessaire à l'obtention de l'émulsion aqueuse formée des composants (a), (b), (c) et (d) ;
- v) l'introduction, selon la quantité calculée et sous forte agitation, dans l'émulsion résultant de iv) du composant (e) qui est la charge pulvérulente minérale et/ou organique ;

- vi) puis, soumission de l'émulsion résultant du deuxième mélange transformé en émulsion aqueuse issue de v) à une agitation douce pendant un temps prolongé pour homogénéiser l'émulsion aqueuse formée contenant tous les composants.

Cet ultime temps d'agitation douce de l'étape iv) ou vi) peut atteindre 90 minutes, voire le dépasser afin d'obtenir une émulsion dont la taille des gouttes est inférieure ou égale au micron.

L'invention sera mieux comprise grâce aux divers exemples ci-après présentés à titre illustratif, non limitatif.

- Dans le cadre de ces exemples qui illustrent à la fois la capacité des compositions selon l'invention à empêcher l'évaporation de l'eau de mortiers et/ou bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés et à procurer aux surfaces traitées par lesdites compositions une capacité d'adhésion très améliorée pour les matériaux de finition les recouvrant, les tests d'adhérence auxquels sont soumises lesdites compositions sont définis ci-après :

- Fabrication du béton dont l'une des surfaces est traitée par la composition selon l'invention.

On réalise la fabrication d'un béton auto-plaçant adjuvanté, ayant la composition suivante en % en poids :

- | | |
|---------------------------------|-------|
| - granulats (référence) | 78,5% |
| - liant hydraulique (référence) | 12,5% |
| - adjuvant | 1,5% |
| - eau | 7,5% |

- l'étalement, mesuré au cône de 100 cm³ est compris entre 34 et 37 cm. Le béton ainsi réalisé est introduit dans des moules 40 x 40 x 8 en cm et la surface du béton est talochée pour obtenir une surface lisse.

Sont préparées ainsi des dalles de bétons de même compositions.

5 Dépôt sur la surface lisse de béton de la composition
 selon l'invention

La composition de traitement est vaporisée à raison de 100
à 200g/m² sur ladite surface libre d'une dalle de béton
10 préparée.

Une autre dalle de béton, réalisée en même temps que la
première, forme la surface de référence, exempte de tout
traitement de surface par la composition selon
15 l'invention.

Revêtement des surfaces des dalles de bétons traitées par
la composition selon l'invention et dalles non traitées.

20 Des carreaux en grés céramique sont collés sur la surface
des dalles traitées et non traitées avec la composition
selon l'invention deux semaines après la fabrication
desdites dalles.

25 Les carreaux sont collés sur la surface des dalles au
moyen d'un mortier-colle à carrelage (colle LANKO 554
commercialisée par la société Lafarge Mortiers).

Ce mortier-colle est appliqué selon la méthode opératoire
30 qui consiste à utiliser :

- un peigne aux dents carrées 5 x 5 x 5 pour étaler le
mortier-colle,
- une charge de 2kg déposée sur les carreaux en cours de
35 collage, 10 carreaux étant collés par dalle,
- un temps de séchage de la colle-mortier qui est de 7
jours.

Collage des tés d'arrachage sur les carreaux de céramique

Les tés d'arrachage sont collés un jour avant l'arrachage des carreaux au moyen de la colle LANKO 532.

5

Arrachement des carreaux par l'intermédiaire des tés.

Les carreaux sont arrachés par l'intermédiaire des tés à l'aide d'un dynamomètre.

10

Exemple 1

Cet exemple concerne des compositions de cure exemptes de latex et de charges minérales.

15

On a préparé, sous la forme d'une émulsion aqueuse, des compositions, formées de :

20 - paraffine : Redesmol 300 (marque déposée)
commercialisée par la société REPSOL sous la forme
d'une émulsion aqueuse à 63% d'extrait sec, Mobilcer
115 et Mobilcer 730 (marques déposées), commercialisées
par la société MOBIL sous la forme d'émulsions aqueuses
à respectivement 45% et 50% en poids d'extrait sec ;

25

- huile de type (b), qui est une huile paraffinique, de
viscosité faible et égale à 20 mm²/s commercialisée par
la société EXXON-MOBIL sous le nom de marque 60
NEUTRAL ;

30

- eau : QSP à 100% en poids.

Le mode de préparation a été le suivant :

35 Dans un réacteur approprié, on introduit d'abord la
quantité d'eau nécessaire à la réalisation de la
composition selon l'invention par la formation d'une
émulsion aqueuse.

-30-

Quand la paraffine se présente sous l'aspect d'une émulsion aqueuse, la quantité d'eau initialement introduite tient compte de la quantité d'eau contenue dans l'émulsion aqueuse de paraffine.

5

Si nécessaire, un agent émulsifiant (tensio-actif) est introduit dans le volume initial d'eau, par exemple le Montanox 85 (marque déposée) commercialisé par la société SEPPIC.

10

L'eau initialement introduite est soumise, qu'elle contienne ou non un agent dispersant, à une agitation importante par un agitateur TURAX tournant à 20000 tours/minutes.

15

Sous cette agitation importante, l'huile de type (b) est introduite dans le volume aqueux en formant un mélange maintenu sous l'agitation importante pendant cinq minutes, pour former l'émulsion "huile dans l'eau".

20

Au terme de ces cinq minutes de forte agitation, ladite agitation est calmée, la vitesse de rotation du TURAX étant portée à 5000 tours/minute. Sous cette faible agitation, l'émulsion aqueuse de paraffine est introduite

25

dans l'émulsion d'huile dans l'eau.

Quand l'introduction de l'émulsion aqueuse de paraffine est achevée, le mélange d'émulsions formé est soumis, pendant au plus 90 minutes, à une agitation douce, la

30

vitesse de rotation du TURAX étant maintenue à 5000 tours/minute.

Au terme de ce temps final d'agitation, la composition est prête à être exploitée par pulvérisation, à raison de

35

100g/m² d'une composition contenant 50% en poids d'extrait sec.

Dix formules de compositions A_i (avec i = 1 à 10) ont été réalisées, dont les pourcentages en poids des composants sont donnés dans le tableau I ci-après.

5

Tableau I

N° de la formule	% en poids du total de l'eau dans l'émulsion	% en poids d'extrait sec de paraffine	% en poids d'huile paraffinique de type (b)	% en poids d'extrait sec total
A 1	37,00	63,00 (1)	0	63,00
A 2	55,00	45,00 (2)	0	45,00
A 3	50,00	30,00 (2)	20,00	50,00
A 4	50,00	25,00 (2)	25,00	50,00
A 5	50,00	20,00 (2)	30,00	50,00
A 6	50,00	15,00 (2)	35,00	50,00
A 7	50,00	10,00 (2)	40,00	50,00
A 8	50,00	50,00 (3)	0	50,00
A 9	50,00	35,00 (3)	15,00	50,00
A 10	50,00	30,00 (3)	20,00	50,00

(1) Paraffine Redesmol 300

(2) Paraffine Mobilcer 115

(3) Paraffine Mobilcer 730

10

Ces dix formules comportaient chacune, en plus, 1% en poids d'un agent émulsifiant (tensio-actif) qui est le Montanox 85.

15 Dans le tableau I précité, le pourcentage en poids d'eau, présente dans la composition selon l'invention, est le cumul de l'eau présente dans l'émulsion aqueuse de paraffine mise en oeuvre, et de l'eau introduite en supplément, le pourcentage en poids de paraffine étant
20 ainsi exprimé en pourcentage en poids d'extrait sec, de même que le pourcentage en poids de l'huile paraffinique de type (b).

A titre de comparaison, les formules A1, A2, A8 de compositions en émulsion aqueuse ont été préparées, chacune contenant un type de paraffine mis en œuvre seul
5 ou mis en œuvre dans les sept autres formules, afin de permettre des comparaisons expérimentales.

Les formules de chacune de ces compositions comparatives sont données dans le tableau II ci-après.

10

Des essais d'utilisation desdites compositions ont été conduits sous la forme d'une couche pulvérisée pour chacune d'entre elles, déposée sur la surface des dalles de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement
15 démoulés, mis en œuvre pour assurer à la fois la rétention d'eau au sein desdits bétons au moment de la prise, puis de leur durcissement, et l'adhésion des carreaux de céramiques aux dites surfaces des dalles traitées (constituant les dalles d'essais) et des dalles non
20 traitées (constituant des dalles témoins).

Ces essais de protection de surfaces et de renforcement des capacités d'adhésion ont été réalisés à dosage équivalent, ce dosage étant de 100 g/m² de chaque émulsion
25 A1 à A10.

Les résultats de la rétention en eau et de la capacité d'adhésion renforcée ont été réunis dans le tableau II ci-après, sous la forme d'un coefficient de protection à 6
30 heures et 24 heures après la coulée du béton, qui indique le pourcentage en poids d'eau maintenu sur les surfaces traitées, et d'une valeur de traction en Mpa donnée par un dynamomètre à traction au moment où se produit l'arrachement de chaque carreau céramique.

35

Tableau II

N° de la formule	Coefficient de protection pour les surfaces traitées		Mesure de capacité d'adhésion aux surfaces traitées et non traitées	
			Valeur de traction en Mpa	
	à 6 heures	à 24 heures	Surface traitée	Surface non traitée
(Témoin) A1	91,7	86,9	0,93	1,33
(Témoin) A2	26,0	17,1	0,76	1,33
A3	99,3	96,7	0,36	1,5
A4	100	96,5	0,24	1,5
A5	95,6	93,0	0,16	1,5
A6	93,6	91,5	0,46	1,5
A7	90,5	88,6	0,32	1,5
(Témoin) A8	18,0	14,7	0	1,68
A9	95,7	91,2	0	1,68
A10	90,1	87,6	0	1,68

5

Les remarques qui peuvent être tirées de ces deux tableaux sont les suivantes :

- 10 - il y a bien synergie en ce qui concerne la rétention d'eau dans les compositions car la comparaison des formules A3 à A7 ou A9 à A10 comportant la paraffine et l'huile, les formules A1, A2 et A8 pour la paraffine seule, montre que la présence simultanée de l'huile et de la paraffine dans la composition en
- 15 émulsion aqueuse entraîne des résultats en matière de

-34-

rétenction d'eau très supérieurs aux résultats des témoins ;

- 5 - il se produit un phénomène de maximisation de la protection des surfaces traitées quand le rapport des pourcentages en poids d'huile sur les pourcentages en poids d'extrait sec de paraffine, dans les compositions, est très préférentiellement compris entre 0,64 et 9 ;
- 10 - les protections des surfaces traitées sont acquises avec une faible quantité en matière sèche active des compositions et ce, par rapport aux compositions témoins ;
- 15 - les capacités d'adhésion des formules A3 à A7 comportant paraffine et huile ne sont pas très satisfaisantes ;
- 20 - les formules contenant la paraffine Mobilcer 730 montrent une inefficacité à l'égard de la capacité d'adhésion.

Exemple 2

25

Cet exemple concerne des compositions de cure comprenant des latex, mais exemptes de charges minérales.

On a préparé, sous la forme d'une émulsion aqueuse, des compositions selon l'invention, formées de :

- 30 - paraffine : Mobilcer 115 (marque déposée), commercialisée par la société MOBIL sous la forme d'une émulsion aqueuse à 45% en poids d'extrait sec ;
- 35 - huile de type (b), qui est une huile paraffinique, de viscosité faible et égale à 20 mm²/s commercialisée par la société MOBIL sous le nom de marque 60 NEUTRAL ;

40

-35-

- latex : Primal AC261 K commercialisée par Rohm et Haas, LS2 commercialisé par Goodyear ;
 - Mowiton M 360 commercialisé par Hoechst ;
 - Orgal PST 50 commercialisé par Organik Kimya ;
 - Plextol D498 ou B500 commercialisé par Carrechim ;
 - Vinamul 3249 commercialisé par Vinamul ;
 - Dowlatex 465 commercialisé par Lambert-Rivière,
- qui sont des polymères ou copolymères acryliques styrène/acrylique, acrylique/méthacrylate, acétate de vinyle/éthylène, styrène/butadiène ;
- eau : QSP à 100% en poids.

Le mode de préparation des compositions est le même que celui décrit dans l'exemple 1, étant entendu toutefois, qu'après l'achèvement de l'introduction de l'émulsion aqueuse de paraffine, l'émulsion de latex est introduite à son tour sous agitation douce. Puis, le mélange d'émulsions formé est soumis pendant au plus 90 minutes, à la même agitation douce, la vitesse de rotation du Turax étant maintenue à 5000 tours minute.

Quinze formules ont été réalisées, dont les pourcentages en poids des composants sont donnés dans le tableau III ci-après. Ces formules Bj (j = 1 à 15) sont issues de certaines formules Ai (i = 1 à 10), issues de l'exemple 1 auxquelles a été ajouté au moins un latex.

Tableau III

N° de la formule Bj	% en poids d'extrait sec de la formule Ai mise en oeuvre	% en poids total d'eau dans l'émulsion	% en poids d'extrait sec de latex	% en poids d'extrait sec total
B1	30 de A4	50,00	20 Vinamul 3171	50,00
B2	30 de A4	50,00	20 Dowlatex	50,00
B3	20 de A4	50,00	30 Dowlatex	50,00
B4	10 de A4	50,00	40 Dowlatex	50,00
B5	30 de A4	50,00	20 primal AC 261 K	50,00
B6	30 de A4	50,00	20 orgal PST 50	50,00
B7	30 de A4	50,00	20 LS2	50,00
B8	30 de A4	50,00	20 MM 360	50,00
B9	30 de A4	50,00	20 PD498	50,00
B10	25 de A4	50,00	25 MM 360	50,00
B11	20 de A4	50,00	30 PD498	50,00
B12	30 de A5	50,00	20 PD498	50,00
B13	30 de A3	50,00	20 PD498	50,00
B14	20 de A4	50,00	30 MM360	50,00
B15	25 de A4	50,00	25 PD498	50,00

Chaque formule Bj est obtenue en prenant un pourcentage d'une formule Ai issue du tableau I complété par l'introduction d'un latex.

Des essais d'utilisation desdites compositions ont été conduits sous la forme d'une couche pulvérisée pour chacune d'entre elles, déposée sur la surface de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, mis en œuvre pour assurer la rétention en eau et la capacité d'adhésion renforcée de ladite surface ou bétons au moment de la prise, puis de leur durcissement.

Ces essais ont été réalisés à dosage équivalent, ce dosage étant de 150 g/m² de l'émulsion à 50 % d'extrait sec.

Les résultats de cette rétention en eau et de la capacité d'adhésion renforcée ont été réunis dans le tableau IV, sous la forme d'un coefficient de protection à 6 heures et
5 24 heures après la coulée du béton, qui indique le pourcentage en poids d'eau maintenu sur les surfaces traitées, et une valeur de traction en Mpa pour la mesure de la capacité d'adhésion renforcée aux surfaces traitées par lesdites compositions et aux surfaces non traitées
10 constituant les témoins.

Tableau IV

N° de la formule Bj	Rétention d'eau des surfaces traitées		Mesure de capacité d'adhésion aux surfaces traitées et non traitées	
	Coefficient de protection		Valeur de traction en Mpa	
	à 6 heures	à 24 heures	Surface traitée	Surface non traitée
B1	99,6	95,8	0,71	1,51
B2	99,7	95,9	0,82	1,51
B3	98,2	94,7	1,21	1,51
B4	96,6	92,8	1,50	1,51
B5	99,3	95,2	0,97	1,42
B6	99,7	95,5	1,10	1,42
B7	99,8	95,8	0,53	1,36
B8	99,4	94,9	0,27	1,36
B9	99,8	96,0	0,56	1,36
B10	98,3	94,7	0,47	1,36
B11	95,4	92,8	1,23	1,36
B12	95,7	93,1	0,43	1,36
B13	99,4	96,5	0,32	1,36
B14	98,6	95,0	0,55	1,36
B15	98,5	94,8	0,56	1,36

Dans le tableau IV précité :

5

- le pourcentage en poids d'eau, présente dans la composition est le cumul de l'eau présente dans l'émulsion de Mobilcer 115 (à 45% en poids d'extrait sec), le pourcentage en poids de paraffine étant ainsi exprimé en pourcentage en poids d'extrait sec, ainsi que l'huile paraffinique mise en œuvre.

10

- les compositions Bj ont reçu 1% d'un agent émulsifiant qui est un agent non ionique, ester de sorbitan, possédant 85 motifs d'oxyde d'éthylène, vendu sous la marque MONTANOX 85 par la société SEPPIC.

15

Les capacités d'adhésion des compositions B_j (j = 1 à 15) comparées aux capacités d'adhésion de A_i dont les B_j sont
5 issues, c'est-à-dire les capacités d'adhésion de :

- B₁ à B₁₁ et B₁₄, B₁₅ sont à comparer à celle de A₄ (tableau II) qui est de 0,24,
- 10 - B₁₂ sont à comparer à celle de A₅ (tableau II) qui est de 0,16,
- B₁₃ sont à comparer à celle de A₃ (tableau II) qui est de 0,36.

15

Ces comparaisons montrent déjà une augmentation significative de cette capacité d'adhésion.

Les comparaisons des capacités d'adhésion des compositions
20 B₂, B₃ et B₄ entre elles, des compositions B₉, B₁₁ et B₁₅ entre elles, et des compositions B₈, B₁₀ et B₁₄ entre elles, montre également que l'augmentation de la teneur en latex desdites compositions provoque une augmentation de la capacité d'adhésion desdites compositions.

25

Exemple 3

Cet exemple concerne des compositions de cure et d'adhésion renforcée comprenant latex et charge minérale
30 pulvérulente.

On a préparé selon l'invention des compositions C_K (K = 1, 2 ou 3) formées de :

- 35 - paraffine : Mobilcer 115 (marque déposée), commercialisée par la société MOBIL sous la forme d'une émulsion aqueuse à 45% en poids d'extrait sec ;
- huile de type (b), qui est une huile paraffinique, de
40 viscosité faible et égale à 20 mm²/s commercialisée par la société MOBIL sous le nom de marque déposée 60 NEUTRAL ;

- latex : copolymère d'acides acrylique et méthacrylique qui est du Plextol D498 commercialisé par la société Carrechim ;

5

- charge minérale pulvérulente : carbonate de calcium de surface spécifique de 20 m²/g, de microsilice de surface spécifique de 450 m²/g ou de fumée de silice de 27 m²/g ;

10

- agent émulsifiant (tensio-actif) : 1% en poids de Montanox 85 commercialisé par la société Seppic ;

- eau QSP à 100% en poids.

15

Le mode de préparation de cette composition est le même que celui décrit dans l'exemple 1, étant précisé que, après l'achèvement de l'introduction de l'émulsion aqueuse de paraffine :

20

- l'émulsion de latex est introduite à son tour sous agitation douce ;

- puis le mélange est soumis à une agitation importante par l'agitateur Turax tournant à 20 000 tours/minute et sous cette agitation importante, la charge minérale est introduite dans le volume aqueux en formant un mélange, sous cette agitation importante, pendant cinq minutes ;

25

- quand l'introduction de la charge minérale est achevée, le mélange résultant est soumis à une agitation douce, par l'intermédiaire de l'agitateur Turax dont la vitesse est ramenée de 20 000 tours/minute à 5 000 tours/minute, vitesse douce qui est maintenue pendant 90 minutes.

30
35

Au terme de ce temps final d'agitation, la composition selon l'invention est prête à être exploitée par

-41-

pulvérisation, à raison de 150 g/m² d'une composition contenant environ 50% en poids d'extrait sec.

Deux formules ont été réalisées dont les pourcentages en poids des composants sont donnés dans ce tableau V ci-après.

Tableau V

	Composition C1 en % en poids d'extrait sec	Composition C2 en % en poids d'extrait sec	Composition C3 en % en poids d'extrait sec
% en poids du total de l'eau dans l'émulsion	48,95	48,95	48,95
% en poids d'agent émulsifiant	1	1	1
% en poids d'extrait sec de latex	20	20	20
% en poids de charge minérale	0,05 de CaCO ₃ (1)	0,05 de silice pyrogénée (microsilice) (2)	0,05 de fumée de silice (3)

10

(1) de diamètre moyen 40 µm et de surface spécifique
BET : 20 m²/g.

15

(2) de diamètre moyen 50 µm et de surface spécifique
BET 450 m²/g

(3) de diamètre moyen 40 µm et de surface spécifique
BET 27 m²/g

20

Des essais d'utilisation desdites compositions ont été conduits sous la forme d'une couche pulvérisée pour chacune d'entre elles, déposée sur la surface de dalles de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés,

-42-

mis en œuvre pour assurer à la fois la rétention d'eau au sein desdits bétons au moment de la prise, puis de leur durcissement, et l'adhésion des carreaux de céramiques aux dites surfaces des dalles traitées (constituant les dalles d'essais) et des dalles traitées avec la même composition exempte de charge minérale (constituant des dalles témoins).

Ces essais de protection de surfaces et de renforcement des capacités d'adhésion ont été réalisés à dosage équivalent, ce dosage étant de 150 g/m² de l'émulsion.

Les résultats de la rétention en eau et de la capacité d'adhésion renforcée ont été réunis dans le tableau VI ci-après, sous la forme d'un coefficient de protection à 6 heures et 24 heures après la coulée du béton, qui indique le pourcentage en poids d'eau maintenu sur les surfaces traitées, et d'une valeur de traction en Mpa donnée par un dynamomètre à traction au moment où se produit l'arrachement de chaque carreau céramique.

Tableau VI

N° de la formule	Coefficient de protection pour les surfaces traitées		Mesure de capacité d'adhésion aux surfaces traitées	
			Valeur de traction en Mpa	
	à 6 heures	à 24 heures	Surface traitée avec composition Ck chargée	Surface traitée avec composition C1 sans charge minérale
C1	99,4	95,0	0,67	0,53
C2	99,8	95,8	0,98	0,53
C3	99,0	94,7	0,62	0,53

La comparaison des capacités d'adhésion entre les compositions C1, C2 et C3 comprenant des charges minérales pulvérulentes (CaCO₃, microsilice, fumée de silice) et les mêmes compositions démunies desdites charges minérales pulvérulentes (témoins) montre que la charge minérale associée à un latex augmente fortement la capacité d'adhésion.

- 10
- la charge minérale à base de silice provoque une capacité d'adhésion très supérieure à celle du carbonate de calcium, à % pondéraux égaux, étant de 0,05% que cette capacité d'adhésion est d'autant plus importante que la surface spécifique de la charge minérale est élevée.
- 15

Exemple 4

20 Cet exemple concerne des compositions de cure et d'adhésion renforcée comprenant divers latex et charges minérales pulvérulentes.

On a préparé selon l'invention des compositions De (e = 1 à 6) formées de :

25

- paraffine : Mobilcer 115 (marque déposée), commercialisée par la société MOBIL sous la forme d'une émulsion aqueuse à 45% en poids d'extrait sec ;
- 30
- huile de type (b) : qui est une huile paraffinique, de viscosité faible et égale à 20 mm²/s commercialisée par la société MOBIL sous le nom de marque déposée 60 NEUTRAL ;
- 35
- latex : copolymère d'acides acrylique et méthacrylique qui est du Plextol D498 commercialisé par la société Carrechim ;

- charge minérale pulvérulente : carbonate de calcium de surface spécifique de 20 m²/g ou silice de surface spécifique de 450 m²/g ;
- 5 - agent émulsifiant (tensio-actif) : 1% en poids de Montanox 85 commercialisé par la société Seppic ;
- eau QSP à 100% en poids.
- 10 Le mode de préparation de cette composition est le même que celui décrit dans l'exemple 3.

Des formules D1 (1 = 1 à 4) ont été réalisées dont les pourcentages en poids des composants sont donnés dans

15 le tableau VII ci-après.

Tableau VII

D1	Formule dont est issu D1	% en poids total d'eau	% en poids d'extrait sec de latex	% en poids de charge minérale	% en poids d'extrait sec total de la composition
D1	B13	50,00	20 (PD498)	0,07 CaCO ₃ (1)	50,00
D2	B7	50,00	20 (LS2)	0,05 CaCO ₃ (1)	50,00
D3	B11	50,00	30 (PD498)	1,36 Silice (2)	50,00
D4	B15	50,00	25 (PD498)	1,21 silice (2)	50,00

- * formule D1 issue de la formule Bj
- (1) CaCO₃, de surface spécifique 20 m²/g.
- (2) Sipermat 50 de surface spécifique 450 m²/g

Des essais d'utilisation desdites compositions ont été conduits sous la forme d'une couche pulvérisée pour chacune d'entre elles, déposée sur la surface de dalles de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, mis en œuvre pour assurer à la fois la rétention d'eau au sein desdits bétons au moment de la prise, puis de leur durcissement, et l'adhésion des carreaux de céramiques aux dites surfaces des dalles traitées (constituant les dalles d'essais) et des dalles traitées avec la même composition exempte de charge minérale (constituant des dalles témoins).

Ces essais de protection de surfaces et de renforcement des capacités d'adhésion ont été réalisés à dosage équivalent, ce dosage étant de 150 g/m² de l'émulsion.

Les résultats de la rétention en eau et de la capacité d'adhésion renforcée ont été réunis dans le tableau VIII ci-après, sous la forme d'un coefficient de protection à 6 heures et 24 heures après la coulée du béton, qui indique le pourcentage en poids d'eau maintenu sur les surfaces traitées, et d'une valeur de traction en Mpa donnée par un dynamomètre à traction au moment où se produit l'arrachement de chaque carreau céramique.

Tableau VIII

N° de la formule D1	Coefficient de protection pour les surfaces traitées		Mesure de capacité d'adhésion aux surfaces traitées et non traitées		
			Valeur de traction en Mpa		
	à 6 heures	à 24 heures	Surface traitée avec composi tion D1 chargée	Surface traitée avec composition D1 sans charge minérale	Surface non traitée
D1			0,75	0,32	1,36
D2			0,67	0,53	1,36
D3			1,33	1,23	1,36
D4			0,67	0,56	1,36

5 De ce tableau sont extraites les observations suivantes :

- 10 - l'augmentation simultanée de latex et de charge minérale pulvérulente provoque une excellente capacité d'adhésion des compositions selon l'invention, cette capacité d'adhésion pouvant atteindre celle de surfaces de bétons non traitées par lesdites compositions, et dépassant la capacité d'adhésion des compositions de même origine mais démunies de la charge minérale pulvérulente ;

Revendications

1. Compositions destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, pour, à la fois, empêcher l'évaporation de l'eau présente dans lesdits mortiers et/ou bétons et nécessaire à leur prise, puis à leur durcissement et créer sur lesdites surfaces traitées une capacité d'adhésion forte pour les matériaux de finition destinés à les recouvrir, compositions se présentant sous la forme d'émulsions aqueuses comprenant, au moins une paraffine (a) seule ou associée à au moins un autre composé hydrocarboné (b) et/ou à au moins un autre composé hydrocarboné (c) différent du composé hydrocarboné (b), au moins un latex (d) formé d'une émulsion aqueuse colloïdale d'au moins un polymère, et au moins une charge pulvérulente (e) d'origine minérale ou organique.
2. Compositions destinées à être appliquées sur des surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés, avant le début de prise, dans le but de les rendre à la fois synergique, pour empêcher l'évaporation de l'eau nécessaire à leur prise et à leur durcissement et créer sur lesdites surfaces une capacité d'adhésion forte des matériaux de finition, compositions se présentant sous la forme d'émulsion aqueuse, comprenant au moins une paraffine associée à au moins un autre composé hydrocarboné, caractérisées en ce que elles se composent :
- a) d'au moins une paraffine d'origine pétrolière ou de synthèse renfermant, en mélange, des hydrocarbures saturés et insaturés aliphatiques de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} pour

lesquels n est au moins égal à 30 et dont le point de fusion est compris entre 40°C et 75°C ;

5 b) et/ou d'au moins un composé hydrocarboné qui est une huile hydrocarbonée linéaire et/ou cyclique, d'origine aliphatique et/ou naphténique, formées de chaînes hydrocarbonées, seules ou en mélange, de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} pour lesquelles n est inférieur à 30 ;

10 c) et/ou d'au moins un composé hydrocarboné qui est une huile formée d'au moins un ester résultant de la réaction de condensation d'un acide gras saturé et/ou insaturé avec un alcool ayant de
15 une à cinq fonctions hydriques ;

 d) d'au moins un latex formé d'une émulsion aqueuse colloïdale d'au moins un polymère ;

20 e) d'au moins une charge pulvérulente d'origine minérale ou organique.

3. Compositions selon l'une quelconque des
25 revendications 1 à 2, caractérisées en ce que la paraffine est choisie dans le groupe constitué par des alcanes et/ou alcènes, pris seuls ou en mélange, qui sont des hydrocarbures saturés et/ou insaturés d'origine pétrolière ou de synthèse, de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} dans lesquelles n prend une
30 valeur préférentiellement comprise entre $30 \leq n \leq 120$.

4. Compositions selon l'une quelconque des
35 revendications 1 à 3, caractérisées en ce que la paraffine a un point de fusion préférentiellement compris entre 50°C et 70°C.

5. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que la

paraffine a une densité comprise entre 0,85 et 0,95, et préférentiellement comprise entre 0,88 et 0,92.

- 5 6. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que l'autre composé hydrocarboné (b) et/ou composé hydrocarboné (c), accompagnant le composé (a) qui est la paraffine, est choisi dans le groupe constitué par les cires et/ou les huiles hydrocarbonées naturelles
10 ou synthétiques.
- 15 7. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que le composé hydrocarboné de type (b) est une huile hydrocarbonée de formules générales C_nH_{2n+2} et/ou C_nH_{2n} dans lesquelles n prend préférentiellement une valeur comprise entre 10 et 25.
- 20 8. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que le composé hydrocarboné de type (b) est choisi parmi les huiles hydrocarbonées ayant une viscosité cinématique comprise entre 5 et 500 mm²/s.
- 25 9. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que le composé hydrocarboné de type (b) est choisi parmi les huiles hydrocarbonées ayant une densité comprise entre 0,83 et 0,97.
- 30 10. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que le composé hydrocarboné de type (c) est une huile formée d'au moins un ester résultant de la réaction de
35 condensation d'un acide gras saturé et/ou insaturé choisi dans le groupe des acides gras en C_8 à C_{24} , avec un alcool mono, di ou trihydrique.

11. Compositions selon la revendication 10, caractérisées en ce que les acides gras sont choisis dans le groupe constitué par l'acide caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, béhénique, lignocérique, palmitoléique, oléique, gadaléique, érucique, linoléique, linolénique, isolinolénique.
12. Compositions selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisées en ce que les alcools ayant de une à cinq fonctions hydriques, entrant dans la préparation du composé hydrocarboné de type (c) qui est une huile formée d'au moins un ester, sont choisis dans le groupe constitué par les alcanols et les alcénols en C₂ à C₂₀.
13. Compositions selon la revendication 12, caractérisées en ce que l'alcool monohydrique est choisi dans le groupe constitué par l'éthanol, le propanol, le butanol, le pentanol, l'alcool stéarique, l'alcool oléique, l'alcool dihydrique est choisi dans le groupe constitué par les propane diol, butane diol, pentane diol, hexane diol, heptane diol, octane diol, nonane diol, décane diol, undécane diol et dodécane diol et autres dihydroxyalcanes ou alcènes, l'alcool trihydrique est choisi dans le groupe constitué par le glycérol, les butane triol, pentane triol, hexane triol, heptane triol, octane triol, nonane triol, décane triol, undécane triol, dodécane triol et autres trihydroxyalcanes ou alcènes, le propane-1tri-2di-ol.
14. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que le latex (d) est constitué d'une émulsion aqueuse colloïdale d'au moins un polymère et/ou copolymère choisi dans le groupe constitué par les homopolymères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, et des esters de ces acides dont le groupement esters est en C₁ à C₁₂, les copolymères d'acide acrylique, d'acide

-51-

méthacrylique et/ou des esters de ces acides dont le groupement esters est en C₁ à C₁₂, les copolymères de vinyle et d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique, les copolymères de vinyle et d'esters en C₁ à C₁₂, les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique et d'esters acryliques ou méthacryliques, des copolymères de styrène-acrylique ou méthacrylique, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acide acrylique ou méthacrylique, les copolymères acryliques/uréthane, les copolymères styrène/butadiène.

15. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que la charge pulvérulente minérale (e) est choisie dans le groupe constitué par le carbonate de calcium, le kaolin, l'alumine, la silice pyrogénée ou non, la fumée de silice, le sulfate de baryum, utilisés seuls ou en mélange.

16. Compositions selon la revendication 15, caractérisées en ce que la charge minérale pulvérulente a une granulométrie médiane comprise entre 1 et 100 µm et une répartition comprise entre 0 µm et 300 µm.

17. Compositions selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, caractérisées en ce que la charge minérale pulvérulente a une surface spécifique BET d'au moins 1 m²/g et préférentiellement comprise entre 20 m²/g et 700 m²/g.

18. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que la charge pulvérulente organique (e) est choisie dans le groupe des poudres de polymères, copolymères, élastomères, thermoplastiques ou thermodurs.

19. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisées en ce que :

- 5 - le composant (a), formé d'au moins une paraffine, est présent dans lesdites compositions à raison de 2% à 90% en poids, préférentiellement de 5% à 60% en poids et très préférentiellement de 5% à 40% en poids ;
- 10 - le composant (b), formé d'au moins un composé hydrocarboné, est présent dans lesdites compositions à raison de 0% à 90% en poids, préférentiellement de 8% à 40% en poids et très
15 préférentiellement de 9% à 30% en poids ;
- le composant (c), qui est un composé hydrocarboné différent de (b), est présent dans lesdites compositions à raison de 5% à 90% en
20 poids, préférentiellement de 10% à 50% en poids et très préférentiellement de 15% à 40% en poids ;
- le composant (d) qui est au moins un latex est formé d'au moins un polymère et/ou copolymère en
25 émulsion dans l'eau, est présent dans lesdites compositions à raison de 10% à 45% en poids d'extract sec et préférentiellement de 15% à 35% en poids d'extract sec ;
- 30 - le composant (e) qui est formé d'au moins une charge pulvérulente d'origine minérale ou organique est présent dans lesdites compositions à raison de 0,01% en poids à 10% en
35 poids et préférentiellement de 0,02% en poids à 5% en poids ;
- et l'eau : QSP à 100% en poids.

20. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisées en ce que elles se composent :

- 5 - de 2% à 90% en poids d'un composant (a) à l'état d'extrait sec, formé d'au moins une paraffine d'origine pétrolière ou de synthèse renfermant, en mélange, des hydrocarbures saturés et insaturés aliphatiques de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n}
10 pour lesquels n est au moins égal à 30 et dont le point de fusion est compris entre 40°C et 75°C ;
- 15 - de 5% à 90% en poids d'un composant (b) formé d'au moins une huile hydrocarbonée linéaire et/ou cyclique, d'origine aliphatique et/ou naphténique, qui sont des chaînes hydrocarbonées, seules ou en mélange, de formules générales C_nH_{2n+2} et C_nH_{2n} pour
20 lesquelles n est inférieur à 30 ;
- 20 - et/ou de 5% à 90% en poids d'un composant (c) comportant au moins une huile formée d'au moins un ester résultant de la réaction de condensation d'un acide gras saturé et/ou insaturé avec un alcool mono, di ou trihydrique ;
25
- 25 - de 10% à 45% en poids d'un composant (d) comportant au moins un latex formé d'une émulsion aqueuse colloïdale d'au moins un polymère ;
- 30 - de 0,01% en poids à 10% en poids d'un composant (e) formé d'au moins une charge minérale pulvérulente de surface spécifique BET au moins égale à 1 m²/g ;
35 - et d'eau : QSP à 100% en poids.

21. Compositions selon la revendication 20, caractérisées en ce que elles se composent :

- préférentiellement de 5% à 60% en poids et très préférentiellement de 5% à 40% en poids du composant (a) ;
- 5 - et préférentiellement de 8% à 40% en poids et très préférentiellement de 9% à 30% en poids du composant (b) ;
- 10 - et/ou préférentiellement de 10% à 50% en poids et très préférentiellement de 15% à 40% en poids du composant (c) ;
- 15 - et préférentiellement de 15% à 35% en poids d'extrait sec du composant (d) ;
- 20 - et préférentiellement de 0,02% à 5% en poids du composant (e) ;
- 20 - et d'eau : QSP à 100%.
- 22. Compositions selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21, caractérisées en ce que le rapport pondéral en matière active sèche du cumul des huiles et de la paraffine présentes est au moins égal à 0,25, est préférentiellement au moins égal à 0,63 et est très préférentiellement compris entre 0,64 et 9.
- 23. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisées en ce que lesdites compositions, sous forme d'émulsion, ont une teneur en matière sèche comprise entre 10% en poids et 60% en poids et, de préférence, comprise entre 30% en poids et 50% en poids.
- 24. Procédé de préparation des compositions telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes

successives d'introduction des divers composants dans une zone de préparation soumise à agitation, dont le contenu peut être chauffé et/ou refroidi, ces étapes étant :

- 5 i) l'introduction, selon la quantité calculée, de l'eau, nécessaire à la création de l'émulsion, puis éventuellement celle d'un agent émulsifiant dans ladite zone, le premier mélange étant soumis à forte agitation pendant
- 10 le temps nécessaire à l'obtention d'un milieu homogène ;
- ii) l'introduction, selon les quantités calculées, du mélange des composés hydrocarbonés des
- 15 composants (b) et/ou (c), formant un deuxième mélange, qui est soumis à la même forte agitation pendant le temps nécessaire à l'obtention d'une émulsion ;
- iii) l'introduction, selon la quantité calculée et
- 20 sous agitation douce, de la paraffine dans le deuxième mélange :
- préalablement chauffée à une température suffisante pour provoquer la fusion et le passage à l'état d'émulsion de la paraffine
- 25 quand la paraffine est introduite sous la forme d'une poudre très fine ; ou
- à une température ambiante quand la paraffine est introduite sous la forme d'une émulsion aqueuse ;
- 30 et maintien de l'agitation douce pendant le temps prolongé nécessaire à la formation de l'émulsion, avec un éventuel refroidissement de l'émulsion ;
- iv) l'introduction, selon la quantité calculée et
- 35 sous agitation douce, dans le mélange résultant

-56-

de iii), du composant (d) qui est le latex, soumis à une agitation douce pendant le temps nécessaire à l'obtention de l'émulsion aqueuse formée des composants (a), (b), (c) et (d) ;

5 v) l'introduction, selon la quantité calculée et sous forte agitation, dans l'émulsion résultant de iv) du composant (e) qui est la charge minérale ;

10 vi) puis, soumission de l'émulsion résultant du deuxième mélange transformé en émulsion aqueuse issue de v) à une agitation douce pendant un temps prolongé pour homogénéiser l'émulsion aqueuse formée contenant tous les composants.

15 25. Application des compositions telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 23, à la protection contre l'évaporation d'eau et l'augmentation de l'adhésion de surfaces de mortiers et/ou de bétons fraîchement mis en place ou fraîchement démoulés par pulvérisation desdites
20 compositions en émulsions aqueuses sur lesdites surfaces à raison d'une charge utile déposée par unité de surface comprise entre 50 g/m² et 150 g/m² pour atteindre la protection totale.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 03/01614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B40/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 35 431 C (STRABAG STRASEN UND TIEFBAU AG) 11 February 1999 (1999-02-11) examples page 1, line 6 - line 13 claims	1, 2
Y	the whole document ---	1-25
X	FR 2 691 962 A (SANDOZ SA) 10 December 1993 (1993-12-10) page 4, line 29 - line 32 page 5	1
Y	the whole document ---	1-25
X	US 2 928 752 A (GUNTER FELLETSCHIN) 15 March 1960 (1960-03-15) example 2 ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2003

Date of mailing of the international search report

14/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Patent Application No
PCT 03/01614

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 495 319 A (SACKIS JOHN J ET AL) 22 January 1985 (1985-01-22) example 7 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ 03/01614

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19735431	C	11-02-1999	DE 19735431 C1	11-02-1999
FR 2691962	A	10-12-1993	CH 685242 A5	15-05-1995
			DE 4318117 A1	09-12-1993
			ES 2072197 A1	01-07-1995
			FR 2691962 A1	10-12-1993
			GB 2267841 A	22-12-1993
			IT 1261694 B	29-05-1996
			JP 6087113 A	29-03-1994
US 2928752	A	15-03-1960	NONE	
US 4495319	A	22-01-1985	US 4439563 A	27-03-1984
			CA 1196179 A1	05-11-1985

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT 03/01614

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B40/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C04B C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 197 35 431 C (STRABAG STRASEN UND TIEFBAU AG) 11 février 1999 (1999-02-11) exemples page 1, ligne 6 - ligne 13 revendications	1,2
Y	le document en entier	1-25
X	FR 2 691 962 A (SANDOZ SA) 10 décembre 1993 (1993-12-10) page 4, ligne 29 - ligne 32 page 5	1
Y	le document en entier	1-25
X	US 2 928 752 A (GUNTER FELLETSCHIN) 15 mars 1960 (1960-03-15) exemple 2	1
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 octobre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pollio, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PC 03/01614

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 4 495 319 A (SACKIS JOHN J ET AL)</p> <p>22 janvier 1985 (1985-01-22)</p> <p>exemple 7</p> <p>-----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT 03/01614

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19735431	C	11-02-1999	DE 19735431 C1	11-02-1999
FR 2691962	A	10-12-1993	CH 685242 A5	15-05-1995
			DE 4318117 A1	09-12-1993
			ES 2072197 A1	01-07-1995
			FR 2691962 A1	10-12-1993
			GB 2267841 A	22-12-1993
			IT 1261694 B	29-05-1996
			JP 6087113 A	29-03-1994
US 2928752	A	15-03-1960	AUCUN	
US 4495319	A	22-01-1985	US 4439563 A	27-03-1984
			CA 1196179 A1	05-11-1985